

007320607

WPI Acc No: 1987-317614/ 198745

Organic semiconductor prodn. - by reacting pyrrole cpd. with oxidising ferric cpd. in aq. soln.

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62225517	A	19871003	JP 8669877	A	19860328	198745 B
JP 94018863	B2	19940316	JP 8669877	A	19860328	199414

Priority Applications (No Type Date): JP 8669877 A 19860328

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62225517	A		6		
JP 94018863	B2		5	C08G-061/12	Based on patent JP 62225517

Abstract (Basic): JP 62225517 A

The organic semiconductor is prepd. by reacting a pyrrole cpd. with an oxidising agent consisting of ferric cpd. of formula FemXn (I), in aq. soln.. In the formula ($\text{X}=\text{ClO}_4(-)$, $\text{BF}_4(-)$, $\text{AsF}_6(-)$, $\text{PF}_6(-)$, $\text{SbF}_6(-)$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3(-)$, $\text{CF}_3\text{SO}_3(-)$, $\text{ZrF}_6(--)$, $\text{TiF}_6(--)$ or $\text{SiF}_6(--)$; m and n=integer of 1-3.

The pyrrole cpd. has formula (II), where R_1 and $\text{R}_2=\text{H}$, alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, alkylthio, amino, halogen, cyano or nitro; $\text{R}_3=\text{H}$, alkyl or aryl. 1 mol. pyrrole cpd. is reacted with 0.1-50 mols. ferric cpd. in water at -50 to 150 pref. -20-100 deg.C for 0.5-200 hrs., pref. 0.1-100 hrs..

USE/ADVANTAGE - The organic semiconductor has high electric conductivity and excellent oxidn. resistance. It is produced easily and is useful for prodn. of antistatic material, electromagnetic wave shielding material, electric or optical element, optical memory, sensor, indicating element, switch or sec. battery.

In an example, 74.9g (0.15 mol.) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)3.8\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 600 ml desalted water under N_2 gas atmos. as stirring. To the aq. soln., 10.1g pyrrole was added gradually at room temp. under N_2 gas current and the mixt. was stirred for 2 hrs. and left as it was at room temp. for a night. Thus obtd. ppte. was washed with 200 ml methanol 3 times, washed with 200 ml water twice, washed with 200 ml toluene twice, washed with 200 ml methanol twice and dried at 60 deg.C under reduced pressure to obtain 6.0g black powdery prod. (C is 50.65%, H is 2.83%, N is 14.45% Cl is 9.29%, conductivity is 7.6×10 power minus 2 S/cm).

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-225517

⑤ Int. Cl.⁴C 08 G 61/12
H 01 B 1/12

識別記号

NLJ

庁内整理番号

2102-4J
8222-5E

④ 公開 昭和62年(1987)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 有機半導体

⑪ 特 願 昭61-69877

⑫ 出 願 昭61(1986)3月28日

⑬ 発 明 者 鈴 木 哲 身 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内⑭ 発 明 者 長 谷 川 和 美 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑮ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑯ 代 理 人 弁理士 尾股 行雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機半導体

2. 特許請求の範囲

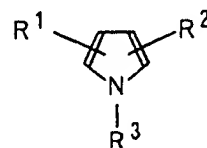
1. ピロール系化合物と酸化剤とを反応させて

得られる有機半導体であって、該酸化剤が、
一般式(式中、Xは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 ZrF_6^{--} 、 TiF_6^{--} または SiF_6^{--} を表わし、

m及びnは1~3の整数を表わす。)

で示される第二鉄化合物であり、且つ、該反
応を水溶液中で行なうことを特徴とする有機
半導体。

2. ピロール系化合物が、一般式



.....(2)

(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子、アルキ
ル基、アルコキシ基、アリール基、アリ
ロキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、
ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基
を表わし、 R^3 は水素原子、アルキル基
またはアリール基を表わす。)で示される化合物であることを特徴とする特
許請求の範囲第1項記載の有機半導体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の第二鉄化合物を使用するこ
とによって得られる、電気伝導度の大きなピロ
ール系化合物からなる有機半導体に関するもの
である。

〈従来の技術〉

主鎖に共役二重結合をもつ高分子、例えばポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレン、ポリピロール、ポリパラフェニレンビニレンは、五フッ化砒素、五フッ化アンチモン、沃素、臭素、三酸化イオウ、*n*-ブチルリチウム、ナフタレンナトリウムのようなP型あるいはN型のドーピング剤で処理すると電気伝導性が著しく向上し、絶縁体から半導体、さらに導電体になることが知られている。これらの導電性材料（所謂導電性ポリマー）は粉状、粒状、塊状、フィルム状で得られ、目的に応じてそのまま又は成形して使用され、帯電防止材料、電磁波遮蔽材料、光電変換素子、光メモリー（ホログラフィックメモリー）や各種センサー等の機能素子、表示素子（エレクトロクロミズム）、スイッチ、各種ハイブリット材料（透明導電性フィルム等）、各種端末機器並びに二次電池などの広い分野への応用が検討されている。

上記の各種の導電性ポリマーのうちポリピロ

る。

〈発明が解決しようとする問題点〉

しかしながら、①の場合は、ポリピロールが上記のように陽極上で生成するため、生成物の大きさが電極板の大きさに規制され、量産性の面で大きな制約をうけるとともに、電解重合法を用いていることから製造法が煩雑でコスト高である等という問題点がある。

また②の場合には、①の如き問題はないものの、得られるポリピロールの電気伝導度が小さいため種々の用途への展開に制約を受けて応用範囲が狭いという問題点をかかえている。

更に、②において、有機溶媒中で過塩素酸第二鉄を酸化剤として用いる場合は、有機溶媒中での過塩素酸第二鉄の溶解度が水溶液中に比べて非常に小さいため、量産性の面で製造上制約をうけて不利であるとともに、溶解度の減少分だけ溶媒中における前記ドーピング剤の濃度が低下するため、生成するポリピロールの電気伝導度が非常に小さいという問題がある。加えて、

ールは、ポリアセチレンに較べて、空気中での安定性が良好で酸化劣化が極めて少なく取扱い易い導電性ポリマーの一つで、この特性を生かした種々の応用への検討が行なわれている。

このポリピロールの製造法としては、①電気化学的に酸化重合（電解重合）する方法、及び②酸化剤を使用して化学的に酸化重合する方法などが知られている。そして、①の方法では、電解重合に用いた陽極上にポリピロールがフィルム状に析出し、析出後に陽極上から剥離することによりフィルム状のポリピロールが得られている。また②の方法では、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウムなどの過酸化物、硝酸や硫酸あるいはクロム酸などの酸、塩化第二鉄や塩化ルテニウムや塩化タングステンあるいは塩化モリブデンなどのルイス酸のような酸化剤を使用したり、有機溶媒中で過塩素酸第二鉄を酸化剤に使用したり（例えばMol. Cryst. Liq. Cryst. 誌、1985年 vol 118 の第 149～153 頁）して、粉末状のポリピロールが得られてい

爆発などの危険性の高い有機溶媒を取扱うため、製造時に種々の安全対策を施す必要があるという問題もある。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明者は上記の問題点がなく、空気中で安定があることは勿論、製造容易であり、電気伝導度の大きな導電材料を提供することを研究した所、次の手段を用いた場合には所期の目的を達成できることを知得してこの発明を完成した。

すなわち本発明は、ピロール系化合物と酸化剤とを反応させて得られる有機半導体において、該酸化剤が、一般式



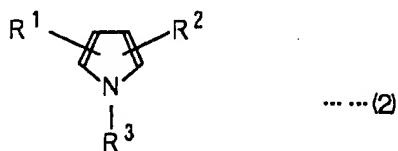
（式中、Xは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 ZrF_6^{--} 、 TiF_6^{--} または SiF_6^{--} を表わし、*m*及び*n*は1～3の整数を表わす。）

で示される第二鉄化合物であり、且つ、該反応

を水溶液中で行なうことを要旨とする有機半導体に存する。

本発明の有機半導体は、単一または異なる二種類以上のピロール化合物を用い、これと、単一または異なる二種類以上の第二鉄化合物とを反応させて得ることができる。

本発明で使用する上記ピロール系化合物としては、例えば、一般式



(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表わし、 R^3 は水素原子、アルキル基またはアリール基を表わす。)

で示される化合物が挙げられる。

メチルピロール、N-メチル-3-メチルピロール、3-クロルピロール、3,4-ジクロルピロール、3-ブロムピロール、N-メチル-3-ブロムピロール、3-メトキシピロール、3-フェノキシピロール、3-フェニルピロール、3-メチルチオピロール、3-エチルチオピロール、3-アミノピロール、3-シアノピロール、3-ニトロピロール、N-フェニル-3-メチルピロール、N-ナフチル-3-メチルピロールなどが挙げられる。

一方、前記一般式(1)で示される第二鉄化合物は、具体的には、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(BF_4)_3$ 、 $Fe(PF_6)_3$ 、 $Fe(AsF_6)_3$ 、 $Fe(SbF_6)_3$ 、 $Fe(CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $Fe(CF_3SO_3)_3$ 、 $Fe_2(ZrF_6)_3$ 、 $Fe_2(TiF_6)_3$ 、 $Fe_2(SiF_6)_3$ であり、これらは通常、結晶水をもつ化合物もしくは水溶液として使用される。

上記一般式(2)で示されるピロール系化合物において、ピロール環骨格構造の2,5位置に置換基をもたないピロール系化合物が好ましい。また、詳しくは、 R^1 、 R^2 は、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ナフトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、アミノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子、シアノ基、ニトロ基を表わし、 R^3 は水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基を表わす。

このようなピロール系化合物としては、具体的には、ピロール、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-フェニルピロール、3-

これらの第二鉄化合物の使用量は、上記ピロール系化合物1モルに対して0.01~100倍モルであり、好ましくは0.1~50倍モルである。

前記一般式(1)で示される第二鉄化合物と、例えば前記一般式(2)で示されるピロール系化合物との反応は、固相、液相、気相の任意の相で実施することができるが、液相で反応するのが好ましい。反応を液相で行なう際、溶媒としては水が使用される。

また、反応温度は-50℃~150℃であり、好ましくは-20℃~100℃である。反応時間は反応温度と関連するが通常0.5~200時間、好ましくは1.0~100時間である。

反応生成物は暗褐色~黒色の粉末状物質であり、上記溶媒存在下での反応では反応終了後溶媒を通常の方法で除去するか水、アルコールなどに移し生成物を回収することができる。

〈作 用〉

以上の手段を用いることにより、前記従来のポリピロールの如き問題がなく、製造容易で電

気伝導度の大きな有機半導体を得ることができる。

〈実施例〉

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

1 l の丸底フラスコに $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を 74.9g (0.15mol) 採り、脱塩水 600ml を加えて窒素雰囲気下で攪拌しながら溶解させる。この水溶液に、室温 (25℃)、窒素気流下でピロール 10.1g を滴下した。滴下とともに反応液は黒色に変化し、2 時間攪拌を継続した後、室温で一夜放置したところ、黒色の粉末状沈澱が反応液の下部に認められた。伊過後、伊残をメタノール 200ml で 3 回洗浄を繰返した後、更に水 200ml で 2 回、トルエン 200ml で 2 回、メタノール 200ml で 2 回ずつ洗浄を繰返した。洗浄後 60℃ 減圧下で乾燥すると、6.0g の黒色粉末状物質が得られた。得られた黒色物の元素分析は C 50.65 %、H 2.83

6851) に接続し、このメータによってディスクサンプルの電気伝導度を測定した。

比較のために、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の代わりに $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40.6g (0.15mol) を酸化剤として使用したほかは上記実施例 1 と同様にピロールの重合反応を行なった結果、6.5g の黒色粉末状物質が得られた。得られた黒色物の元素分析をした所、C 58.19 %、H 3.83 %、N 16.37 %、C₂ 10.04 % であり、炭素を 4.0 と仮定すると、C_{4.0}、H_{3.1}、N_{1.0}、C₂_{0.23} に相当するものを得た。また別途、鉄の含有量を分析した結果、炭素 4.0 に対して鉄 0.001 であった。これはピロールに対して FeCl_3 が反応したものであり、殊にそのアニオン部分が付加したものであることを示している。

この黒色物の電気伝導度は $1.4 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ であった。

以上の結果より、酸化剤として $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ を使用した場合の方が、

%、N 14.45 %、C₂ 9.29 % であり、炭素を 4.0 と仮定すると、C_{4.0}、H_{2.7}、N_{1.0}、C₂_{0.25} に相当するものを得た。また別途、鉄の含有量を分析した結果、炭素 4.0 に対して鉄 0.001 であった。これはピロールに対して $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ が反応したものであり、殊にそのアニオン部分が付加したものであることを示している。

この黒色物について 2 端子法による電気伝導度の測定を行なった結果、 $7.6 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ を得、半導体領域の導電性をもった有機半導体であることがわかった。

尚、上記電気伝導度の測定は次のように行なった。まず上記処理により得た黒色粉末を乳鉢で充分細かく粉碎した後、直径 10mm のディスク状に加圧成形 (5 トン/cm²) した。次いで、このディスクサンプルを同一大の 2 つの銅製の円筒で挟み、上部より 1.2Kg の加重をかけ、上下の銅製円筒より導線リードをそれぞれ取出してデジタルマルチメータ (タケダリケン TR

FeCl_3 を用いた時に較べて、500 倍以上も大きい電気伝導度をもつポリピロールが生成することがわかり、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ を使用することの優位性が見出された。

実施例 2

ピロールの代りに N-メチルピロール 12.2g を使用したほかは実施例 1 と同様にして実験を行なった結果、7.3g の黒色粉末状物質を得た。得られた黒色物の元素分析は C 59.58 %、H 4.77 %、N 13.90 %、C₂ 7.75 % であり、炭素を 5.0 と仮定すると、C_{5.0}、H_{4.8}、N_{1.0}、C₂_{0.22} に相当するものを得た。

これは N-メチルピロールに対して $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ が反応したものであり、殊にそのアニオン部分が付加したものであることを示している。この黒色物の電気伝導度は $3.5 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ であった。

一方、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ の代りに過硫酸アンモニウムを使用し、これと N-メチルピロールとを反応させた所、黒色粉末状の物質が得ら

れた。この物質の電気伝導度を測定した結果、
 $5.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

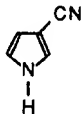
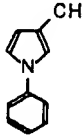
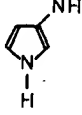
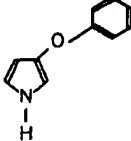


以上より、酸化剤として $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ を使用した場合の方が過硫酸アンモニウムを用いた時に較べて、得られたポリマーが 600 倍以上も大きい電気伝導度をもつことが明らかになった。

実施例 3～14

各種のピロール系化合物を使用し、これらと各種第二鉄化合物との反応を実施例 1 と同様にを行った。得られた暗褐色～黒色粉末の検討結果を第 1 表に示した。

第 1 表

実施例	ピロール系化合物	第二鉄化合物	モル比 モル比	生成物 の色	電気伝導度 (S cm^{-1})
3		$\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$	1/1	黒	3.8×10^{-4}
4		$\text{Fe}(\text{PF}_6)_3$	1/1	黒	1.8×10^{-2}
5		$\text{Fe}(\text{SbF}_6)_3$	1/0.25	黒	5.2×10^{-2}
6		$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	1/4	黒	6.1×10^{-3}
7		$\text{Fe}(\text{AsF}_6)_3$	1/2	黒	2.8×10^{-3}
8		$\text{Fe}_2(\text{ZrF}_6)_3$	1/1	黒	7.0×10^{-3}

9		$\text{Fe}_2 (\text{TlF}_6)_3$	1/0.25	暗 褐	5.2×10^{-4}
10		$\text{Fe}_2 (\text{SiF}_6)_3$	1/1	黒	6.5×10^{-4}
11		$\text{Fe} (\text{ClO}_4)_3$	1/1	黒	2.1×10^{-3}
12		$\text{Fe} (\text{ClO}_4)_3$	1/2	黒	3.3×10^{-3}
13		$\text{Fe} (\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{SO}_3)_3$	1/2	黒	1.2×10^{-1}
14		$\text{Fe} (\text{CF}_3 \text{SO}_3)_3$	1/4	黒	2.6×10^{-3}

〈発明の効果〉

以上の如く、本発明によれば、製造容易で電気伝導度が大きく、更に耐酸化性も優れた有機半導体が多種得られ、その実用的価値は極めて大である。かくして本発明の有機半導体は、帯電防止材料、電磁波遮蔽材料、電子-光機能素子、光メモリー、各種センサー、表示素子、スイッチ、各種端末機器、並びに二次電池などの広い分野への適用が可能である。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 尾 股 行 雄

同 荒 木 友之助